

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006520

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-095145
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 23 June 2005 (23.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 5 1 4 5

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

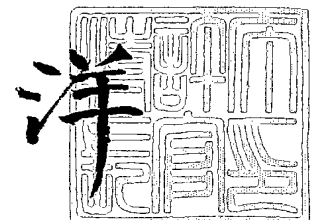
J P 2 0 0 4 - 0 9 5 1 4 5

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 11H160120
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 21/761
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 秩父事業所内
 【氏名】 竹内 良一
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 秩父事業所内
 【氏名】 鍋倉 互
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森 1 5 0 5 番地 昭和電工株式会社 秩父事業所内
 【氏名】 宇田川 隆
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108578
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 詔男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089037
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡邊 隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107836
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108453
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704938

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

n 形または p 形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層を備えた積層構造体と、該積層構造体を支持するための透光性の基材とが接合されてなる p n 接合型化合物半導体発光素子において、

前記積層構造体には n 形または p 形の導電層が備えられ、該導電層と前記基材とが接合されており、

前記導電層が、硼素を含む III-V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 2】

前記導電層の室温での禁止帯幅が、前記発光層の室温での禁止帯幅よりも大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 3】

前記導電層が、不純物を故意に添加していないアンドープの硼素を含む III-V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 4】

前記導電層が、砒素と硼素とを含む III-V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 5】

前記導電層が、燐と硼素とを含む III-V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 6】

前記導電層が、燐化硼素から構成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 7】

前記導電層が、双晶を内在する硼素を含む III-V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 8】

前記双晶の双晶面が、硼素を含む III-V 族化合物半導体の (111) 格子面であることを特徴とする請求項 7 に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子。

【請求項 9】

結晶基板上に、下部クラッド層、n 形または p 形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層、上部クラッド層、硼素を含む III-V 族化合物半導体からなる n 形または p 形の導電層を順次積層して積層構造体を形成する工程と、

前記導電層と透光性の基材とを接合する工程を有することを特徴とする p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 10】

前記導電層と透光性の基材とを接合した後に、前記結晶基板を除去することを特徴とする請求項 9 に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法。

【請求項 11】

前記導電層を形成する際、層厚が 10 nm から 25 nm の範囲に到達するまでは、毎分 20 nm 以上、30 nm 以下の成長速度で結晶成長させた後、成長速度を毎分 20 nm 未満として所望の層厚が得られるまで、結晶成長を行い、導電層を形成することを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】 p n 接合型化合物半導体発光素子、及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム (AlGaInP) 混晶からなる発光層を備えた積層構造体を有する p n 接合型の化合物半導体発光素子に関し、特に高い発光強度が得られる p n 接合型の化合物半導体発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

緑色帯から赤色帯の光を出射する発光ダイオード (light-emitting diode: LED。以下、LEDとも言う。) として、n 形または p 形の砒化ガリウム (GaAs) 単結晶基板上に気相成長させて形成した燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶 (組成式 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$: $0 \leq x \leq 1$) 層を発光層とする LED が知られている (例えば、非特許文献 1 参照。)

具体的には、GaAs 基板上に、発光層として前記組成式中の Y が 0.5 の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶 ($(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$: $0 \leq x \leq 1$) 層が備えられた LED が利用されている。

【0003】

$(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ からなる発光層を備えた LED において、高い発光強度を得るためには、素子を駆動させるための電流 (素子駆動電流) を発光層の広範囲に拡散させ、かつ外部への光の取り出し効率を向上させる必要があり、電流拡散層や窓 (window) 層を発光層上に設けることが一般的となっている。

例えば、窓層は、発光層で発せられた光を透過して外部へ出射する機能を有し、この窓層として燐化ガリウム (GaP) からなる層が備えられた LED が開示されている (特許文献 1 参照。)

【0004】

GaAs 基板上に積層構造体が気相成長法によって形成された LED では、GaAs 基板が発光波長に対して不透明であるため、発光層から発せられた光のうち、LED の上面からの出射光しか利用できず、外部への光の取り出し効率が低い問題があった。

そこで、GaAs 基板上に形成された積層構造体に、発光波長に対して透明な基板を接合させた後に、積層構造体を気相成長させるために用いた GaAs 基板を除去して LED を製造する方法が提案されている。

この方法によって得られた LED では、発光波長に対して透明な基板が接合されたことによって、LED の上面だけでなく、側面や下面からも光を出射でき、優れた光の取り出し効率を得られる。

このような LED の製造方法としては、例えば発光層を備えた積層構造体に、GaP、セレン化亜鉛 (ZnSe)、炭化珪素 (SiC) などの発光波長に対して透明な半導体基板を接合させて、LED を製造する技術が知られている (例えば、特許文献 2, 3 参照。)

また、インジウム・錫複合酸化膜 (ITO) などの透光導電薄膜を介して、発光波長に対して透明な GaP 基板を積層構造体に接合させて LED を製造する技術も開示されている (例えば、特許文献 4 参照。)

【非特許文献 1】 Y. Hosokawa, 「ジャーナル オブ クリスタル グロース (Journal of Crystal Growth)」, (オランダ)、2000 年、第 221 巻、p. 652-656

【特許文献 1】 米国特許第 5008718 号明細書

【特許文献 2】 特許第 3230638 号公報

【特許文献 3】 特開 2001-244499 号公報

【特許文献 4】 特許第 2588849 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献4では、例えば発光波長に対して透明なGaP基板を、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ からなるクラッド層や電流拡散層などの積層構造体の最表層に接合する場合、830℃以上の高温で加熱する必要があることが開示されている（特許文献4の明細書段落[0007]参照。）。

また、特許文献2では、YAGレーザ光などの光を照射して加熱する手段を併用しない場合、発光波長に対して透明な半導体基板を積層構造体に接合させるために、300℃～900℃で加熱することが適すると開示されている（特許文献2の明細書段落[0035]参照。）。

【0006】

このような高温環境下では、積層構造体を構成する燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶（ $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ）や砒化アルミニウム・ガリウム（組成式 Al_xGa_yAs ： $0 \leq X, Y \leq 1, X+Y=1$ ）などの易酸化性のアルミニウム（Al）を含むIII-V族化合物半導体が容易に酸化されてしまう。

このため、積層構造体と、この積層構造体に接合されたGaP基板などの透光性の基板との接合領域に、酸化物などからなる高抵抗層が生成し、素子を駆動させるための電流（素子駆動電流）を通流させる際に支障をきたす場合があった。

【0007】

また、積層構造体には、発光層以外にも燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶（ $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ）からなる層が備えられている場合があるが、この層には、通常、導電性を付与するために、亜鉛（Zn）やセレン（Se）などの熱拡散し易い不純物が添加されている。

透光性の基板を積層構造体に接合するために高温で加熱すると、亜鉛（Zn）やセレン（Se）などの熱拡散し易い不純物が発光層などへ拡散し、n形またはp形の発光層のキャリア濃度、しいてはLEDの順方向電圧（Vf）を変化させてしまう不都合が発生する場合があった。

【0008】

更に特許文献4では、透光導電薄膜として、沃素・錫酸化物膜やカドミウム・錫酸化膜などの透明酸化物膜が挙げられるが、一般に、燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶（ $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ）などのIII-V族化合物半導体とのオーミック（Ohmic）接触性を安定して確保することが難しい。

従って、前記透明酸化物膜を介在させて、サファイア（ $\alpha-Al_2O_3$ 単結晶）、ガラス、二酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化マグネシウム（MgO）などの透光性に優れた透明基板を積層構造体に接合しても、得られたLEDでは、透明基板を介して素子駆動電流を積層構造体に広範囲に拡散して流通させることが難くなる問題点がある。

【0009】

本発明は、上記の従来技術の問題点を克服すべくなされたもので、低抵抗で素子駆動電流を通流し易く、かつ外部への光の取り出し効率に優れたpn接合型の化合物半導体発光素子と、その製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明は、（1）n形またはp形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層を備えた積層構造体と、該積層構造体を支持するための透光性の基材とが接合されてなるpn接合型化合物半導体発光素子において、前記積層構造体にはn形またはp形の導電層が備えられ、該導電層と前記基材とが接合されており、前記導電層が、硼素を含むIII-V族化合物半導体から構成されていることを特徴とするpn接合型化合物半導体発光素子である。

【0011】

（2）前記導電層の室温での禁止帯幅が、前記発光層の室温での禁止帯幅よりも大きい

ことを特徴とする (1) に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0012】

(3) 前記導電層が、不純物を故意に添加していないアンドープの硼素を含む I I I - V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする (1) 又は (2) に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0013】

(4) 前記導電層が、砒素と硼素とを含む I I I - V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする (1) 乃至 (3) の何れか 1 項に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0014】

(5) 前記導電層が、燐と硼素とを含む I I I - V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする (1) 乃至 (4) の何れか 1 項に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0015】

(6) 前記導電層が、燐化硼素から構成されていることを特徴とする (5) に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0016】

(7) 前記導電層が、双晶を内在する硼素を含む I I I - V 族化合物半導体から構成されていることを特徴とする (1) 乃至 (6) の何れか 1 項に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0017】

(8) 前記双晶の双晶面が、硼素を含む I I I - V 族化合物半導体の (111) 格子面であることを特徴とする (7) に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子である。

【0018】

(9) 結晶基板上に、下部クラッド層、n 形または p 形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層、上部クラッド層、硼素を含む I I I - V 族化合物半導体からなる n 形または p 形の導電層を順次積層して積層構造体を形成する工程と、前記導電層に透光性の基材を接合する工程を有することを特徴とする p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法である。

【0019】

(10) 前記導電層に透光性の基材を接合した後に、前記結晶基板を除去することを特徴とする (9) に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法である。

【0020】

(11) 前記導電層を形成する際、層厚が 10 nm から 25 nm の範囲に到達するまでは、毎分 20 nm 以上、30 nm 以下の成長速度で結晶成長させた後、成長速度を毎分 20 nm 未満として所望の層厚が得られるまで、結晶成長を行い、導電層を形成することを特徴とする (9) 又は (10) に記載の p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法である。

【発明の効果】

【0021】

本発明の p n 接合型化合物半導体発光素子によると、導電層が、硼素を含む I I I - V 族化合物半導体から構成されたことによって、良好な密着性をもって導電層と透光性の基材とが接合された p n 接合型化合物半導体発光素子可以实现できる。また、導電層上には、オーミック電極を安定して形成できる。

これにより、低抵抗で素子駆動電流を通流し易く、かつ外部への光の取り出し効率に優れた p n 接合型化合物半導体発光素子を実現できる。

【0022】

また、導電層の室温での禁止帯幅が、前記発光層の室温での禁止帯幅よりも大きいことによって、発光層から出射される光を透光性の基材側に低損失で透過できる。これにより高い発光強度が得られる。

【0023】

導電層が、不純物を故意に添加していないアンドープの硼素を含むⅢⅢⅢ-V族化合物半導体から構成されたことによって、添加された不純物が発光層などへ拡散してpn接合型化合物半導体発光素子の順方向電圧などを変化させてしまうことがなく、低い順方向電圧が得られる。

【0024】

導電層が、砒素と硼素とを含むⅢⅢⅢ-V族化合物半導体から構成されたことによって、この導電層上に、オーミック接触性に優れる電極を形成できる。このため、低い順方向電圧が得られる。

【0025】

導電層が、燐と硼素とを含むⅢⅢⅢ-V族半導体や、砒素と硼素とを含むⅢⅢⅢ-V族化合物半導体の砒化燐化硼素から構成されたことによって、広い禁止帯幅が得られ、発光層から出射される光を透光性の基材側に更に低損失で透過できる。これにより更に高い発光強度が得られる。

【0026】

導電層が、双晶を内在する硼素を含むⅢⅢⅢ-V族化合物半導体から構成されたことによって、導電層と下地層との格子ミスマッチが緩和され、結晶性に優れた導電層が得られ、更に低抵抗で、光の取り出し効率に優れたpn接合型化合物半導体発光素子を実現できる。

【0027】

本発明のpn接合型化合物半導体発光素子の製造方法によると、硼素を含むⅢⅢⅢ-V族化合物半導体からなるn形またはp形の導電層を、積層構造体と透光性の基材との接合層として形成することによって、YAGレーザ光などの光を照射して加熱する手段を併用しなくとも、低温に於いて、良好な密着性をもって導電層と透光性の基材とを接合させることができる。

これより、従来のように、導電層が燐化ガリウムなどから構成され、透光性の基材と導電層とを高温度で接合する場合のように、酸化物などからなる高抵抗層が生成したり、積層構造体を構成する層に添加された不純物が熱拡散することを抑制できる。また、導電層上には、オーミック電極を安定して形成できる。

これにより、低抵抗で素子駆動電流を通流し易く、かつ外部への光の取り出し効率に優れたpn接合型化合物半導体発光素子を製造できる。

【0028】

また、導電層と透光性の基材とを接合した後に、結晶基板を除去することによって、これにより、結晶基板による光の吸収がなく、外部への光の取り出し効率に優れたpn接合型化合物半導体発光素子を製造できる。

【0029】

層厚が10nmから25nmの範囲に到達するまでは、毎分20nm以上、30nm以下の成長速度で結晶成長させた後、成長速度を毎分20nm未満として所望の層厚が得られるまで、結晶成長を行い、導電層を形成することによって、導電層内に双晶を内在させることができ、結晶性に優れた導電層を形成できる。

更に、成長速度を毎分20nm未満として所望の層厚が得られるまで、結晶成長を行うことによって、表面の平滑性に優れた導電層を形成できる。このため、優れた密着性で導電層と透光性の基材とを接合することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

[pn接合型化合物半導体発光素子]

本発明のpn接合型の化合物半導体発光素子は、n形またはp形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム（組成式 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ ： $0 \leq x \leq 1$ ）からなる発光層を備えた積層構造体と、この積層構造体を支持するための透光性の基材とから構成されている。積層構造体には、透光性の基材との接合層として、硼素を含むⅢⅢ

I-V族化合物半導体から構成され、導電形がn形またはp形の導電層が備えられており、この導電層と透光性の基材とが接合されている。

【0031】

積層構造体は、pn接合型ダブルヘテロ(DH)接合構造を有するものであり、例えばp形の亜鉛(Zn)ドーパ(A_{10.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}Pなどの下部クラッド層、p形のアンドープの(A_{10.4}Ga_{0.6})_{0.5}In_{0.5}Pなどの発光層、n形のセレン(Se)ドーパ(A_{10.7}Ga_{0.3})_{0.5}In_{0.5}Pなどの上部クラッド層が順次積層されたものなどが挙げられる。

【0032】

この積層構造体の導電層に、一方の極性のオーミック電極が設けられ、積層構造体のうち、発光層を介して導電層とは反対側に位置する構成層(例えば緩衝層やクラッド層)に、他方の極性のオーミック電極が設けられている。

これにより、双方の極性のオーミック電極間に順方向に素子駆動電流が流通されると、発光層から光が放射できるようになっている。

例えば、積層構造体が、n形の(A_{1x}Ga_{1-x})_yIn_{1-y}Pからなる下部クラッド層、発光層、p形の(A_{1x}Ga_{1-x})_yIn_{1-y}Pからなる上部クラッド層、p形の燐化硼素からなる導電層が順次積層されたものである場合、導電層にp形のオーミック電極(正極)が設けられ、下部クラッド層にn形のオーミック電極(負極)が設けられてpn接合型の化合物半導体発光素子となる。

【0033】

本発明の要旨となる導電層と透光性の基材について、以下に詳細に説明する。

導電層は、硼素を含むIII-V族化合物半導体から構成されている。

ここで、本明細書中、「硼素を含むIII-V族化合物半導体」とは、硼素(B)を構成元素として含むIII-V族化合物半導体であり、例えば、組成式B_αA_{1β}Ga_γIn_{1-α-β-γ}P_{1-δ}As_δ(0<α≤1、0≤β<1、0≤γ<1、0<α+β+γ≤1、0≤δ<1で表される化合物や、組成式B_αA_{1β}Ga_γIn_{1-α-β-γ}P_{1-δ}N_δ(0<α≤1、0≤β<1、0≤γ<1、0<α+β+γ≤1、0≤δ<1)で表される化合物などが挙げられる。

【0034】

硼素を含むIII-V族化合物半導体の混晶を構成する元素の種類がより多種に及ぶと、組成比の安定した良質の混晶層を形成することがより困難となる(寺本 巖著、「半導体デバイス概論」、1995年3月30日、(株)培風館発行初版、p.24参照。)。このため、上記の組成式で表される硼素を含むIII-V族化合物半導体として、構成元素種が3以下のものが好ましく、これにより組成比の安定した良質の層が形成される。

特に、導電層としては、アルミニウム(Al)などの易酸化性の元素が構成元素として含まれておらず、かつ燐(P)又は砒素(As)と、硼素とを構成元素として含むIII-V族化合物半導体から構成された層が好ましい。アルミニウム(Al)などの易酸化性の元素が構成元素として含まれていないことによって、優れた耐酸化性が得られ、発光素子を製造する際などに導電層が加熱されても酸化物などからなる高抵抗層が生成し難く、高抵抗層の生成によって導電性が低下することを抑制できる。

【0035】

アルミニウム(Al)などの易酸化性の元素が構成元素として含まれておらず、かつ燐と硼素とを含むIII-V族化合物半導体(以下、燐化硼素系半導体とも言う。)としては、例えば、単量体の燐化硼素(BP)、組成式B_αGa_γP(0<α≤1、0≤γ<1)で表される燐化硼素・ガリウム、組成式B_αIn_{1-α}P(0<α≤1)で表される燐化硼素インジウム、組成式BP_{1-δ}N_δ(0≤δ<1)で表される窒化燐化硼素などの複数のV族元素を含む混晶などが挙げられる。

燐化硼素系半導体では、燐が含有されたことによって優れた耐熱性が得られるため、導電層の耐酸化性を向上させることができる。

【0036】

アルミニウム (Al) などの易酸化性の元素が構成元素として含まれておらず、かつ砒素と硼素とを含む III-V 族化合物半導体 (以下、砒化硼素系半導体とも言う。) としては、例えば、組成式 $BP_{1-\delta}As_{\delta}$ ($0 \leq \delta < 1$) で表される砒化燐化硼素などが挙げられる。

このような砒化硼素系半導体から構成された導電層では、砒素と V 族構成元素として燐 (P) のみとを含む III-V 族化合物半導体から構成された導電層に比べて低抵抗であり、順方向電圧を低く抑えることができる。

【0037】

導電層内の砒素原子の濃度 (含有量) は、特に限定されず、pn 接合型の化合物半導体発光素子の用途、発光波長などに応じて適宜調整される。例えば導電層としては、砒素を添加 (ドーピング) した III-V 族化合物半導体などのように、砒素を構成元素として多量に含んでいない層であっても構わない。

砒素原子濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 未満の場合、十分な耐酸化性を有する導電層を安定して形成することが難しくなる。このため、後述する pn 接合型の化合物半導体発光素子の製造工程において、導電層と透光性の基材とを接合する際、例えば、水素 (H_2)、窒素 (N_2)、及びアルゴン (Ar) などの不活性ガス雰囲気などの酸素を含まない雰囲気中で行うことが好ましい。

【0038】

導電層の伝導形は、導電層と接する積層構造体の構成層、すなわち導電層を形成する際の下地層となる層の伝導形に合致させることが望ましい。

また、導電層は低抵抗であることが望ましい。具体的には、導電層の室温でのキャリア濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、抵抗率が $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電層の層厚は、50 ナノメートル (単位: nm) 以上、5000 nm 以下とするのが適する。

このような膜厚を有する低抵抗の導電層は、発光層からの発光を外部へ透過するための窓 (window) 層や電流拡散層等として予め、積層構造体に備えられていても構わない。

【0039】

また、導電層の室温での禁止帯幅は、発光層の室温での禁止帯幅よりも大きいことが好ましく、これにより導電層では、発光層で発せられた光をほとんど吸収せずに透明な基材へと導出でき、優れた光の取り出し効率が得られる。このため、高い光強度の光を出射できる発光素子可以实现できる。

ここで、砒素を含む III-V 族化合物半導体 (導電層) の禁止帯幅は、吸収係数の光子エネルギー ($= h \cdot \nu$) 依存性や、屈折率 (n) 及び消衰係数 (k) の積値 ($= 2 \cdot n \cdot k$) の光子エネルギー依存性などから求められる。

【0040】

導電層が、燐化硼素系半導体や、砒化硼素系半導体の砒化燐化硼素から構成されている場合、広い禁止帯幅 (wide band gap) が得られる。

特に、単量体の燐化硼素からなる導電層が好ましく、室温での禁止帯幅が 2.8 eV 以上で 5.0 eV 以下の広い禁止帯幅が得られる。例えば、MOCVD 法に依り、単量体の燐化硼素からなる導電層を形成する際、形成速度を毎分 2 nm 以上で 30 nm 以下の範囲に設定すると、室温での禁止帯幅が 2.8 eV 以上の導電層が得られる。

室温での禁止帯幅が 5.0 eV よりも大きい場合、発光層或いはクラッド層などとの障壁差が大きくなり、pn 接合型の化合物半導体発光素子の順方向電圧或いは閾値電圧を低く抑えることが困難となるため、好ましくない。

例えば、赤色発光用の pn 接合型の化合物半導体発光素子として、発光層が組成式 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ で表される燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなり、その室温での禁止帯幅が 2.0 エレクトロンボルト (以下 eV と示す。) である場合、導電層としては、室温での禁止帯が 2.3 eV の砒化燐化硼素 ($BP_{1-\delta}As_{\delta}$; $0 \leq \delta < 1$) が適用できる。

【0041】

導電層が、燐化硼素系半導体又は砒化硼素系半導体から構成されている場合、この導電層を構成する半導体は、不純物を故意に添加しない、所謂、アンドープ (undoped) であることが好ましい。

組成式 $Al_x Ga_y As$ ($0 \leq X, Y \leq 1, X+Y=1$) で表される砒化アルミニウムや、組成式 $Al_x Ga_y In_z P$ ($0 \leq X, Y, Z \leq 1, X+Y+Z=1$) で表される燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムなどの従来の半導体材料に比べて、燐化硼素系半導体や砒化硼素系半導体は、イオン (ion) 結合性が小さく、アンドープであっても、低抵抗で、かつ大きな禁止帯幅が得られる。

例えば、燐化硼素系半導体の一例として単量体の燐化硼素 (BP) を用いることによって、アンドープ状態で $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の高キャリア濃度の導電層が簡便に得られる。

【0042】

従来では、導電層として、不純物を故意に添加 (ドーピング) した亜鉛 (Zn) ドープ GaP などからなる層が備えられている場合があった。このような導電層が備えられた発光素子では、導電層から拡散して来る不純物 (亜鉛) に因り、発光層のキャリア濃度や伝導形が変化し、所望の電圧値とは異なる順方向電圧 (V_f) が印加されたり或いは所望の波長とは異なる波長の光が発光される場合があった。

これに対して、アンドープの燐化硼素系半導体や砒化硼素系半導体から構成された導電層が備えられた場合、アンドープであるため、導電層と接する積層構造体の構成層、しいては発光層へ導電層から拡散する不純物量を低減でき、不純物の外部拡散に因る発光層の性質の変性を抑制できる。更に低抵抗であるため、素子駆動電流を発光層に拡散し易くなる。

【0043】

従って、このようなアンドープでありながら低抵抗であり、且つ、広い禁止帯幅の硼素を含む III-V 族化合物半導体層は、不純物の外部拡散に因り、 $(Al_x Ga_{1-x})_y In_{1-y} P$ 発光層の性質を変性させないクラッド (clad) 層や、素子を駆動させるための素子駆動電流を発光層に拡散させる作用を担う電流拡散層として、好適に利用できる。また、広い禁止帯幅を有する硼素を含む III-V 族化合物半導体層は、また、発光層からの光を、基材を通して外部へ出射させるための光透過層としても応用できる。

このため積層構造体には、クラッド層や電流拡散層として、前記したアンドープでありながら低抵抗であり且つ広い禁止帯幅の硼素を含む III-V 族化合物半導体からなる層や、光透過層として、広い禁止帯幅を有する硼素を含む III-V 族化合物半導体からなる層などが備えられていても構わない。

【0044】

また、導電層は、双晶を内在していることが好ましい。

導電層と接する積層構造体の構成層、すなわち導電層を形成する際の下地層となる層と導電層との接合界面の近傍の領域に双晶が形成されている場合、この双晶によって下地層と導電層との格子ミスマッチを緩和でき、ミスフィット転位の少ない硼素を含む III-V 族化合物半導体からなる導電層を形成できる。

特に、双晶の双晶面が、硼素を含む III-V 族化合物半導体の (111) 格子面であることが更に好ましく、これにより更に下地層と導電層との格子ミスマッチを緩和できる。

【0045】

次に、積層構造体を支持するための透光性の基材について説明する。

この透光性の基材は、発光波長に対して透明な材料から構成されたものである。透光性の基材としては、導電層の伝導形や構成材料に拘らず、ガラス材料から構成されたものが好適である。

ガラス材料としては、例えば、シリカガラス (吉澤 四郎他著、工業化学基礎講座 5 「無機工業化学」、(株) 朝倉書店、昭和 48 年 2 月 25 日発行、6 版、p. 169 参照。

）、ソーダ石灰ガラスなどの珪酸塩ガラス（上記の「無機工業化学」、p. 205～206 参照。）、シリカの一部を酸化硼素で置換した硼珪酸ガラス（上記の「無機工業化学」、p. 207 参照。）などの非晶質ガラスである。具体的には、96%シリカガラスなどが挙げられる。

特に、透光性の基材としては、硼珪酸ガラス（上記の「無機工業化学」、p. 208 参照。）、ガラスセラミック類などの熱膨張率の小さいガラス材料から構成されたものが好ましく、これにより透光性の基材とこの透光性の基材に接合された積層構造体との間に生じる熱応力を低減できる。このため、例えば発光層として $(Al_x Ga_{1-x})_{0.5} In_{0.5} P$ からなる層が備えられた発光素子であっても、熱応力によって積層構造体に亀裂などが発生し難く優れた熱安定性が得られる。

【0046】

また、透光性の基材の屈折率は、硼素を含む III-V 族化合物半導体の屈折率よりも小さいことが好ましい。具体的には透光性の基材の屈折率は、1.3 以上で 2.0 未満が好ましく、更に好ましくは 1.5 以上で 1.8 以下である。

組成式 $(Al_x Ga_{1-x})_y In_{1-y} P$ で表される発光層から発光可能な波長であるナトリウム (Na) の d 線 (587 nm) に対して、屈折率が 1.5～1.8 の透光性の基材としては、例えば、クラウン (K)、ホウケイクラウン (BK)、バリウムクラウン (BaK)、フリント (F)、バリウムフリント (BaF)、ランタンクラウン (LaK)、ランタンフリント (LaF) 系ガラスなどの光学ガラス類からなるものを例示できる（例えば、上記の「無機工業化学」、p. 214 参照。）。

【0047】

また、透光性の基材としては、ガラス材料からなるもの以外に、組成式 $(Al_x Ga_{1-x})_y In_{1-y} P$ で表される発光層から発せられる光に対して透光性を有し、発光層からの光を吸収せずに透過できる材料からなるものが挙げられる。

例えば、酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe) などの III-V 族化合物半導体、立方晶 3C 型、六方晶 4H、六方晶 6H 型、15R 型の炭化珪素 (SiC)、サファイア ($\alpha-Al_2O_3$ 単結晶)、窒化ガリウム (GaN)、窒化アルミニウム (AlN) などの材料からなる透光性の基材を例示できる。

GaN や ZnSe などの導電性を有する材料からなる透光性の基材では、この透光性の基材の伝導形が、導電層の伝導形と一致していることが望ましい。

【0048】

[pn 接合型化合物半導体発光素子の製造方法]

まず、結晶基板上に、下部クラッド層、n 形または p 形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層、上部クラッド層、硼素を含む III-V 族化合物半導体からなる n 形または p 形の導電層を順次積層して積層構造体を形成する。

結晶基板としては、珪素 (Si) 結晶、サファイア ($\alpha-Al_2O_3$ 単結晶)、六方晶または立方晶の炭化珪素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN)、砒化ガリウム (GaAs) などの結晶基板、あるいはこれら結晶基板上に III-V 族半導体層などが下地層として形成されたものなどが挙げられる。

【0049】

下部クラッド層、発光層、上部クラッド層を形成する方法としては、常法の MOCVD (有機金属化学的気相堆積) 法などの気相成長手段などが挙げられる。なお、結晶基板上に、砒化ガリウム (GaAs) などの III-V 族半導体からなる緩衝層を形成した後に各層を形成しても構わない。

【0050】

そして、ハロゲン (halogen) 法、ハイドライド (hydride; 水素化物) 法や MOCVD (有機金属化学的気相堆積) 法などの気相成長手段に依り、上部クラッド層上に、硼素を含む III-V 族化合物半導体からなる導電層を形成する。また、導電層の形成方法としては、分子線エピタキシャル法も適用できる (J. Solid State Chem., 1997 年、133 巻、p. 269～272 参照。）。

例えば、p形又はn形の単量体の燐化硼素(BP)からなる導電層の形成方法としては、トリエチル硼素(分子式: $(C_2H_5)_3B$)とホスフィン(分子式: PH_3)を原料として用いた常圧(略大気圧)或いは減圧MOCVD法が適用できる。

p形の単量体の燐化硼素(BP)からなる導電層を形成する場合、形成温度は1000℃～1200℃が適する。また形成時の原料供給比率(V/III比率、例えば $PH_3/(C_2H_5)_3B$)は10～50が適する。

また、n形の単量体の燐化硼素(BP)からなる導電層を形成する場合、形成温度は700℃～1000℃が適する。またV/III比率は、200以上、更に好ましくは400以上が適する。

【0051】

更に、形成温度、V/III比率に加えて、形成速度を精密に制御することによって、室温でも大きな禁止帯幅を有する燐化硼素系半導体からなる導電層を形成できる。

例えば、MOCVD法に依り、単量体の燐化硼素からなる導電層を形成する場合、形成速度を毎分2nm以上で30nm以下とすることによって、室温での禁止帯幅が2.8eV以上の導電層を形成できる。

【0052】

導電層を形成する際、以下に示されたように成長初期の結晶成長速度を速くすることによって、結晶性に優れた導電層を形成できる。

導電層を構成する硼素を含むIII-V族化合物半導体として、燐化硼素を例示すると、立方晶閃亜鉛鉱結晶型の燐化硼素の格子定数は、0.454nmである。また、立方晶閃亜鉛鉱結晶型の砒化硼素(BAs)の格子定数は、0.477nmである。従って、発光層やクラッド層をなす $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ とは格子定数が一致しない。

例えば、燐化ガリウム(GaP)の格子定数は、0.545nmであり、 $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ と燐化硼素との格子ミスマッチは、燐化ガリウム(GaP)を基準とすると、約16.7%に達する。

このような格子ミスマッチの大きなクラッド層などの層上に、燐化硼素などの硼素を含むIII-V族化合物半導体からなる導電層を堆積して形成する場合、成長初期に於ける成長速度を速くして結晶成長させると、結晶性に優れた良質の導電層が得られる。

例えば、アンドープの $(Al_{0.5}Ga_{0.5})_{0.5}In_{0.5}P$ からなるクラッド層などの層上に、アンドープの燐化硼素からなる導電層を700℃以上で950℃以下の温度で形成する場合、成長初期の成長速度は、毎分20nm以上で30nm以下が適する。

ここで、成長速度とは、導電層の鉛直方向の層厚を、その厚さの層を得るに要した時間で除した数値である。

【0053】

上記のような速い成長速度での成膜は、層厚が10nmから25nmの範囲に到達するまでとする。そして、成長速度を毎分20nm未満となるように遅くした条件で所望の層厚が得られるまで、結晶成長を行い、導電層を形成する。

所望の層厚が得られる迄、毎分30nmを超える成長速度で導電層を形成した場合、導電層の表面は、平坦性に欠ける乱雑なものとなり、後述する透光性の基材に対して十分な密着性が得られず、好ましくない。

【0054】

Al_xGa_yAs ($0 \leq X, Y \leq 1, X+Y=1$) などからなるクラッド層などの層上に、上記のような速い成長速度で、導電層を構成する硼素を含むIII-V族化合物半導体を成長させることによって、接合層のうち、クラッド層などの層との接合界面近傍の内部領域に双晶(twin)を生成させることができる。

導電層のうち、クラッド層などの層との接合界面近傍の領域に生成した双晶は、クラッド層などの層との格子ミスマッチを緩和する作用を有し、ミスフィット転位の少ない導電層を形成できる。

特に、硼素を含むⅢ-Ⅴ族化合物半導体の(111)格子面を双晶面とする双晶を生成させることによって、更に格子のミスマッチを緩和させることができる。

上記した成長初期の成長速度を毎分20nm以上で30nm以下とすることによって、特に、(111)格子面を双晶面とする双晶を発生させることができる。

以上のようにして、導電層を透光性の基材との接合層とする積層構造体を形成する。

【0055】

次に、以下に示された方法によって、積層構造体の導電層と透光性の基板とを接合する。

透光性の基材として、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)などのⅢ-Ⅴ族化合物半導体、立方晶3C型、六方晶4H、六方晶6H型、15R型の炭化珪素(SiC)、サファイア(α -Al₂O₃単結晶)、窒化ガリウム(GaN)、窒化アルミニウム(AlN)などの単結晶から構成されたものを用いる場合、導電層と透光性の基材との結晶の格子面間隔の差異(ミスマッチ)ができるだけ小さくなるように接合することが好ましい。これにより、接合層と透光性の基材とを接合する際に、発光層に加わる応力を低減できる。

例えば、単量体の燐化硼素(格子定数=0.454nm)の(110)格子面の面間隔は0.320nmである。また、ウルツ鉱結晶型の窒化ガリウムのa軸格子定数は0.319nmである。従って、単量体の燐化硼素からなる導電層と、(0001)格子面の窒化ガリウムからなる透光性の基材とを接合する場合、透光性の基材を構成するGaNのa軸に対して、接合層を構成する単量体の燐化硼素の(110)格子面が平行となるように位置決めしながら例えば450℃に加熱して接合する。

【0056】

透光性の基材として、ガラス材料から構成されたものを用いる場合、導電層と透光性の基材との接合方法として、陽極接合手段が適用できる。

陽極接合手段で導電層と透光性の基材とを接合する場合、ガラス板などの透光性の基材に印加する負(－)の電圧は、100ボルト(V)以上で1200V以下が好適である。印加電圧が高いほど、接合が容易になるが、歩留まりが低下する。このため、印加電圧は200V～700Vが好ましく、更に好ましくは300V以上で500V以下である。

【0057】

陽極接合手段で導電層と透光性の基材とを接合する際、導電層や透光性の基材を加熱しながら導電層と透光性の基材とを接合することが好ましく、これにより更に容易に接合できる。

加熱温度としては、200℃以上で700℃以下が適する。接合する際の加熱温度を高くするほど、導電層と透光性の基材に印加する電圧を低くする必要がある。

【0058】

陽極接合手段に依って、導電層と透光性の基材とを接合する場合、透光性の基材としては、アルカリ成分を含むガラスからなるものが好ましい。例えば、ソーダ石灰ガラスなどの珪酸塩ガラスなどが挙げられる。

また、硼珪酸ガラスは、構成成分として硼素を含むため、同じく硼素を構成元素として含むⅢ-Ⅴ族化合物半導体層との密着性に優れる。ガラス材料からなる基材の厚さは0.1mm以上で1.0mm以下が適する。

【0059】

また、導電層と透光性の基材とは、導電性の酸化物粉を含む導電性液状体(ペーストやゲル)を用いて接着して接合することもできる。

例えば、酸化インジウム・錫複合酸化物を含む導電性ゲル状体を用いて、ゾル・ゲル手段で導電層と透光性の基材とを接着して接合できる。

【0060】

なお、発光層から発せられた光を十分に透過できる広い禁止帯幅を有する導電層が備えられている場合、発光層からの光を反射できる金属材料からなる被膜を導電層又は透光性の基材の接合面に形成した状態で、導電層と透光性の基材とを導電性ペーストで接着して

接合しても構わない。

例えば、導電層に、白金 (Pt)、イリジウム (Ir) やロジウム (Rh) などの白金族 6 元素 (「ダフィー 無機化学」、(株) 廣川書店、昭和 46 年 4 月 15 日発行、5 版、249 頁参照)、銀 (Ag)、クロム (Cr) などの金属材料を被着して金属皮膜を形成する。そして、金属皮膜が形成された面をガラスなどからなる透光性の基材に対向させた状態で導電層と透光性の基材とを導電性ペーストで接合する。このように、導電層又は透光性の基材の接合面に、光を反射する金属皮膜を形成することによって、高い光強度の発光が可能なフリップマウント型の pn 接合型化合物半導体発光素子を製造できる。

【0061】

そして、導電層に一方の極性のオーミック電極を形成し、また積層構造体のうち、発光層を介して導電層とは反対側に位置する構成層 (例えば緩衝層やクラッド層) に、他方の極性のオーミック電極を形成する。このオーミック電極の形成方法としては、公知のスパッタ法や蒸着法などが適用できる。

例えば、積層構造体が、n 形の $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ からなる下部クラッド層、発光層、p 形の $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ からなる上部クラッド層、p 形の燐化硼素からなる導電層が順次積層されたものである場合、導電層上に p 形オーミック電極 (正極) を形成する。また、発光層を介して導電層とは反対側に位置する構成層、すなわち下部クラッド層に n 形オーミック電極 (負極) を形成する。

【0062】

燐化硼素系半導体や砒化硼素系半導体などからなる n 形の導電層上には、金 (Au) ・ゲルマニウム (Ge) 合金などの金 (Au) 合金などを用いることによって n 形オーミック電極を形成できる。

燐化硼素系半導体や砒化硼素系半導体などからなる p 形の導電層上には、従来のニッケル (Ni) 単体 (ドイツ (旧西ドイツ) 特許第 1162486 号参照)、或いはその合金、金 (Au) ・亜鉛 (Zn) や金 (Au) ・ベリリウム (Be) 合金などを用いることによって p 形オーミック電極を形成できる。

また、オーミック電極として重層構造のものを形成する場合、最上層には、結線 (bonding) が容易に行えるように、金 (Au) またはアルミニウム (Al) を用いることが好適である。また、例えば、3 層の重層構造のオーミック電極を形成する場合、底部と最上層との中間に設ける中間層には、チタン (Ti)、モリブデン (Mo) などの遷移金属、或いは白金 (Pt) を用いる。

【0063】

このように、導電層と透光性の基板とを接合した後に、オーミック電極を形成することによって pn 接合型化合物半導体発光素子を得るが、本発明では、導電層と透光性の基板とを接合した後に、積層構造体を気相成長させて形成するために用いた結晶基板を除去することが好ましい。これにより、外部への光の取り出し効率に優れた pn 接合型化合物半導体発光素子を製造できる。

特に、結晶基板が、GaAs 基板などのように禁止帯幅が小さく、発光層からの光を吸収してしまうものである場合、この結晶基板を除去することによって、高い発光強度の pn 接合型化合物半導体発光素子を製造できる。

結晶基板を除去する方法としては、公知のエッチング法などが適用でき、例えば GaAs 結晶基板を除去する場合、アンモニア水と過酸化水素水との混合液を使用した湿式エッチング法によって除去できる。

【0064】

結晶基板が、燐化ガリウム (GaP) 基板などのように発光層からの光を透過できる材料から構成されたものである場合、この結晶基板を取って除去しなくとも高い発光強度の pn 接合型の化合物半導体発光素子を製造できる。

例えば、燐化ガリウム結晶基板は導電性を有しているため、この燐化ガリウム結晶基板の裏面に一方の極性のオーミック電極を設け、積層構造体を構成する構成層 (例えば導電層) に他方の極性のオーミック電極を配置すれば、高い発光強度の pn 接合型の化合物半

導体発光素子を製造できる。

【0065】

次に、GaAs 基板などのように、n 形の発光層からの光を吸収する結晶基板上に積層構造体を形成し、この積層構造体を用いて外部への光の取り出し効率に優れた p n 接合型の化合物半導体発光素子を製造する場合を例示し、本発明の p n 接合型化合物半導体発光素子の製造方法を更に詳細に説明する。

【0066】

(1) 例えば、結晶基板として、亜鉛ドーパ形 GaAs 結晶基板を用い、MOCVD 手段に依り、p 形の $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ からなる下部クラッド層、 $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ からなる発光層、n 形の $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ からなる上部クラッド層を結晶基板上に順次積層して、ダブルヘテロ (DH) 接合型発光部を形成する (韓国結晶成長学会誌 (J. Korean Association of Crystal Growth)、2001 年、第 11 巻、第 5 号、p. 207-210 参照。)

なお、p 形の亜鉛ドーパ GaAs 結晶基板上には、p 形 GaAs 緩衝層を形成しても構わない。

(2) 次に、ダブルヘテロ (DH) 接合型発光部の上部クラッド層上に、n 形のアンダー燐化硼素からなる導電層を、MOCVD 手段に依り気相成長させて形成し、ダブルヘテロ (DH) 接合型発光部と導電層とからなる積層構造体を得る。

(3) 次に、積層構造体の最表面をなす導電層と、無色透明の低融点ガラスからなる基材とを陽極接合手段に依り接合させる。

(4) 次に、積層構造体を形成するために使用した GaAs 基板を、エッチングして、積層構造体から除去する。

【0067】

その後、次の手順を経て、オーミック電極を形成して発光素子を作製する。

(5) GaAs 基板を除去したことによって露出した p 形 GaAs 緩衝層又は下部クラッド層の表面に直接、p 形オーミック電極を形成する。

(6) 然る後、下部クラッド層、発光層、及び上部クラッド層のうち、n 形オーミック電極を形成する領域に対応した部分をエッチングして除去し、上記の n 形燐化硼素層を露出させる。

(7) 露出させた導電層に直接、n 形オーミック電極を形成して p n 接合型の化合物半導体発光素子とする。

【0068】

このように、GaAs 基板を除去し、導電層と、発光層を介して導電層とは反対側に位置する構成層とに、それぞれオーミック電極を形成することによって、透光性の基材側から光を出射できる p n 接合型の化合物半導体発光素子を製造できる。このため、この p n 接合型の化合物半導体発光素子を用いることによって、フリップ型の発光素子を形成できる。

例えば、発光素子の n 形及び p 形オーミック電極が回路基板に対向し、透光性の基材が上面 (外方を向いた面) となる状態で、n 形及び p 形オーミック電極にそれぞれ金属バンプを形成して回路基板に実装することによって、発光層からの光を透光性の基材に透過させて外部に取り出す方式、所謂、フリップマウント型の発光素子を作製できる。

【0069】

また、透光性の基材を支持体 (ステム) に向けた状態で、前記した p n 接合型の化合物半導体発光素子を支持体にマウントし、n 形及び p 形オーミック電極をそれぞれ外部電極に結線しても発光素子を作製できる。この場合、発光層から透光性の基材を透過してくる光を反射できるように、支持体に反射鏡を設けることによって、発光層からの光を有効に利用でき、高輝度の LED ランプや光源などの発光素子を作製できる。

【実施例】

【0070】

(第 1 実施例)

アンドープでn形の砒化燐化硼素からなる導電層と、ガラス材料からなる透光性の基材とを接合させてpn接合型の化合物半導体発光素子を形成する場合を例にして、本発明を具体的に説明する。

図1は、結晶基板上に形成されたpn接合型ダブルヘテロ(DH)接合構造の積層構造体11の断面構造の一例を示す模式図である。

【0071】

まずpn接合型の化合物半導体発光素子(以下、LEDチップとも言う。後述。)10を構成する積層構造体11を以下のようにして形成した。

亜鉛(Zn)をドーピングしたp形の砒化ガリウム(GaAs)単結晶基板100の(100)格子面上に、亜鉛をドーピングしたp形のGaAsからなる緩衝層101、亜鉛をドーピングした燐化アルミニウム・ガリウム・インジウム混晶($(\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30})_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$)からなる下部クラッド層102、アンドープでn形の($\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}$) $_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ からなる発光層103、セレン(Se)をドーピングしたn形の($\text{Al}_{0.70}\text{Ga}_{0.30}$) $_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{P}$ からなる上部クラッド層104を、順次、堆積して形成した(「韓国結晶成長学会誌(J. Korean Association of Crystal Growth)」、2001年、第11巻、第5号、p. 207-210参照。)

この各層101~104は、一般的な減圧MOCVD手段に依り、720℃で基板100上に気相成長させて形成した。

【0072】

そして、導電層105として、アンドープでn形の砒化燐化硼素($\text{BAs}_{0.08}\text{Po}_{0.92}$)層を、上部クラッド層104上に堆積して形成した。

このアンドープでn形の砒化燐化硼素($\text{BAs}_{0.08}\text{Po}_{0.92}$)から構成された導電層105は、トリエチル硼素(分子式: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$)を硼素(B)源とし、アルシンガス(分子式: AsH_3)を砒素(As)源とし、ホスフィン(分子式: PH_3)を燐(P)源とする常圧(略大気圧)有機金属化学的気相堆積(MOCVD)手段を利用して形成した。導電層105の層厚は850nmとした。

【0073】

この導電層105の形成方法について、以下に詳細に説明する。

室温での禁止帯幅が約4.3eVである単量体のリン化硼素(BP)を形成する際の条件と同様に、V/I/I比率($(\text{AsH}_3 + \text{PH}_3) / (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$)濃度比率)を800、成長温度を700℃、成長速度を25nm/分としてアンドープでn形の砒化燐化硼素($\text{BAs}_{0.08}\text{Po}_{0.92}$)の結晶成長を開始した。

成長速度を25nm/分として8分間に亘りアンドープでn形の砒化燐化硼素($\text{BAs}_{0.08}\text{Po}_{0.92}$)の結晶成長を行った後、層厚が200nmに達した時点で成長速度を15nm/分まで低下させて、この成長速度で引き続き結晶成長を行った。

そして、導電層105の層厚が850nmに達すると結晶成長を停止した。

【0074】

形成された導電層105の室温での禁止帯幅は3.5eVであった。またキャリア濃度は $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、室温での抵抗率は $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

また、導電層105の表面は平坦であった。これは、導電層105を形成する際、成長初期に比べて成長速度を遅くしたためであると考えられる。

【0075】

導電層105と、上部クラッド層104との接合界面近傍の領域について透過電子線回折(TED)像を撮像した。TED像には、(111)回折スポット(斑点)が現れる軸上に、(111)格子面を双晶面とする双晶の存在を示す異常回折斑点が規則的に出現していた。

一般的な断面TEM技法によって、導電層105の内部構造を観察した結果、特に、上部クラッド層104との接合領域には、(111)格子面を双晶面とする双晶が多く含まれていることがわかった。

【0076】

次に、以下に示されたように、積層構造体11の導電層105と、透光性の基材106とを接合して、pn接合型の化合物半導体発光素子を形成した。

図2は、pn接合型の化合物半導体発光素子10の断面構造の一例を示す模式図であり、図3は、このpn接合型の化合物半導体発光素子10の平面構造の一例を示す模式図である。

まず、陽極接合手段に依り、導電層105と、無色透明な硼珪酸ガラス板からなる透光性の基材106とを接合させた。この陽極接合手段に依る接合条件は、印加電圧を800Vとし、温度を500℃とした。また用いた透光性の基材106の厚さは0.15mmであり、熱膨張率は約 6×10^{-6} /ケルビン(K)の低膨張率であり、屈折率は1.3であった。

前述したように導電層105の表面が平坦であったため、密着性良く、導電層105と透光性の基材106を接合できた。

【0077】

導電層105と透光性の基材106とを接合させた後、積層構造体11を形成するために使用したGaAs結晶基板100を、アンモニア過酸化水素(H₂O₂)水混合液でエッチングして除去した。

次に、GaAs緩衝層101をエッチングに依り除去して、下部クラッド層102の表面を露出させた。露出させた下部クラッド層102の表面の全面には、一旦、通常の真空蒸着法及び電子ビーム蒸着法に依り金(Au)・ベリリウム(Be)合金膜、ニッケル(Ni)膜、及び金(Au)膜を、順次、被着させた。

その後、公知のフォトリソグラフィ技術に依る選択的パターニングを利用して、図2に示されたように、下部クラッド層102の一頂角部の端部に、結線用の台座(pad)電極を兼ねるp形オーミック電極107を設けた。

【0078】

その後、下部クラッド層102、発光層103、及び上部クラッド層104のうち、n形オーミック電極108を形成する領域に対応した部分をエッチングして除去した。このエッチングに依り、導電層105の表面(透光性の基材106との接合面に対向した面)を露出させた。

エッチングにより露出した導電層105の表面に、公知のフォトリソグラフィ技術及び選択パターニング技法を利用して、金・ゲルマニウム(Au・Ge)真空蒸着膜からなるn形オーミック電極108を形成した。

次に、積層構造体11を裁断して、一辺が300μmの平面視正方形のpn接合型の化合物半導体発光素子(LEDチップ)10を得た。

【0079】

図4は、第1実施例のLEDチップを備えた発光素子の一例を示す断面模式図である。導線回路109a、109bが描画された支持体109を用意した。

LEDチップ10を、その透光性の基材106が上面側となり、p形及びn形オーミック電極107、108が、それぞれ導電回路109b、109aと対向するように仮固定した。そして、この状態で、金属バンプ110を用いてp形及びn形オーミック電極107、108を、それぞれ導電回路109b、109aに導通させてLEDチップ10を支持体109に固定してマウントした。

【0080】

その後、マウントしたLEDチップ10を無色透明なエポキシ樹脂111で封止して、発光素子12を形成した。

ここで、LEDチップ10をエポキシ樹脂111で封止する際、LEDチップ10の光の出射面となる透光性の基材106の上面側と側面側において、外観が半球状のレンズ状であり、かつ断面が半円状でありLEDチップ10の中心線上に半円の頂点がかかる形状にエポキシ樹脂111を成形した。

【0081】

支持体109の導線109a、109bを経由してp形及びn形オーミック電極107、108の間に、順方向に20mAの素子駆動電流を流通すると、中心波長が約610nmの黄色味を帯びた緑色光がLEDチップ10から放射された。

導電層105が、広い禁止帯幅を有し且つ低抵抗である砒化燐化硼素から構成され、かつ透光性の基材106が備えられたことによって、p形オーミック電極107の射影領域以外の発光層103の平面領域の略全面から、光が外部へもたらされるのが視認された。

【0082】

発光パターンの近視野像から、上記の射影領域以外の発光層103の領域からの発光強度は略一定であることがわかった。

また、一般的な積分球を用いて輝度を測定した結果、輝度（発光強度）は320ミリカンデラ（mcd）であった。更に、n形オーミック電極108が、低抵抗の導電層105上に直接、設けられたことによって、順方向電圧（Vf）は2.3Vの低値となった。一方、逆方向電流を10 μ Aとした際の逆方向電圧は8Vを越える高値となった。

このように、本発明に係るLEDチップ10は、低い順方向電圧を有し、低抵抗で素子駆動電流を通流し易く、かつ外部への光の取り出し効率に優れている。このため、高い発光強度の光を出射できる。

このようなLEDチップを用いることによって、高い発光強度の光を出射できる発光素子が提供できる。

【0083】

（第2実施例）

本実施例のLEDチップ20が第1実施例と異なる点は、導電層205として、アンドープでn形の燐化硼素層が備えられている点である。

以下、上記の第1実施例と同一の構成要素については同一の符号を用いて、本発明を具体的に説明する。

図5は、第2実施例のLEDチップ20を備えたLEDランプ22の一例を示す断面模式図である。

【0084】

まず、第1実施例と同様にして、単結晶基板100上に、導電層205以外の積層構造体21の構成層101～104を形成した。

次に、導電層205として、アンドープでn形の燐化硼素（BP）層を、上部クラッド層104上に堆積して形成した。

このアンドープでn形の燐化硼素（BP）から構成された導電層205は、トリエチル硼素（分子式： $(C_2H_5)_3B$ ）を硼素（B）源とし、ホスフィン（分子式： PH_3 ）を燐（P）源とする常圧（略大気圧）有機金属化学的気相堆積（MOCVD）手段を利用して800℃で形成した。導電層205の層厚は、750nmとした。

【0085】

形成された導電層205のキャリア濃度は $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、抵抗率は $6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

また、一般的な分光エリプソメータを用いて屈折率と消衰係数を計測し、この測定値から導電層205の室温での禁止帯幅を算出した。導電層205の室温での禁止帯幅は約4.8eVであり、発光層103からの光を透過するに十分なものであった。

【0086】

次に、上記の第1実施例に倣い、積層構造体21の最表面をなす導電層205と、硼珪酸ガラス板からなる透光性の基材106とを、陽極接合手段で接合させた。

基材106を接合後、GaAs結晶基板100を除去して、下部クラッド層103の表面を露出させた。

露出させた下部クラッド層103の表面には、図2に示された第1実施例と同様の位置にAu・Ge/Ni/Au3層構造のp形オーミック電極107を設けた。

【0087】

また、下部クラッド層102、発光層103、及び上部クラッド層104のうち、n形

オーミック電極 108 を形成する領域に対応した部分をエッチングして除去し、導電層 205 の表面（透光性の基材 106 との接合面に対向した面）を露出させた。

この露出した導電層 105 の表面に、公知のフォトリソグラフィ技術及び選択パターニング技法を利用して、金・ベリリウム（Au・Be）真空蒸着膜からなる n 形オーミック電極 108 を形成した。

次に、積層構造体 21 を裁断して、一辺が 400 μ m の平面視正方形の LED チップ 20 を得た。

【0088】

表面に銀（Ag）膜 112 を被着させた支持体 109 を用意した。図 5 に示されたように、LED チップ 20 を、その透光性の基材 106 を下面、すなわち支持体 109 と接する面として、支持体 109 の Ag 膜 112 上にマウントして固定した。

そして、p 形及び n 形オーミック電極 107、108 に、それぞれ結線を施し導線回路（図示省略）に導通させた後、エポキシ樹脂で LED チップ 20 を封止して LED ランプ 22 を作製した。

【0089】

p 形及び n 形オーミック電極 107、108 間に、20 mA の順方向電流を通流した際の順方向電圧は 2.3 V の低値に抑えられ、逆方向電流を 10 μ A とした際の逆方向電圧は 8 V と良好な整流特性が得られた。

また、順方向電流を 20 mA とした際には、中心波長が約 610 nm の赤橙色の光が出射された。一般的な積分球を用いて輝度を測定した結果、LED ランプ 22 の輝度（発光強度）は約 340 mcd であった。

このように、本発明に係わる LED チップ 20 を用いれば、高強度の LED ランプ 22 が提供できることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0090】

本発明によると、n 形または p 形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層を備えた各種発光波長の pn 接合型の化合物半導体発光素子として利用でき、特に高輝度が得られ、表示ディスプレイ用 LED や、光通信機器などの電子機器用の LED などとして利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図 1】第 1 実施例の積層構造体の断面構造の一例を示す模式図である。

【図 2】第 1 実施例の pn 接合型の化合物半導体発光素子の断面構造の一例を示す模式図である。

【図 3】第 1 実施例の pn 接合型の化合物半導体発光素子の平面構造の一例を示す模式図である。

【図 4】第 1 実施例の LED チップを備えた発光素子の一例を示す断面模式図である。

。

【図 5】第 2 実施例の LED チップを備えたランプの断面構造を示す模式図である。

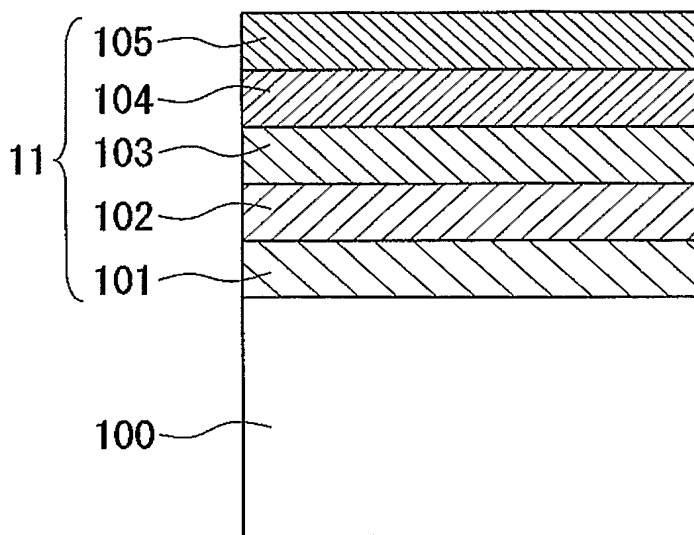
【符号の説明】

【0092】

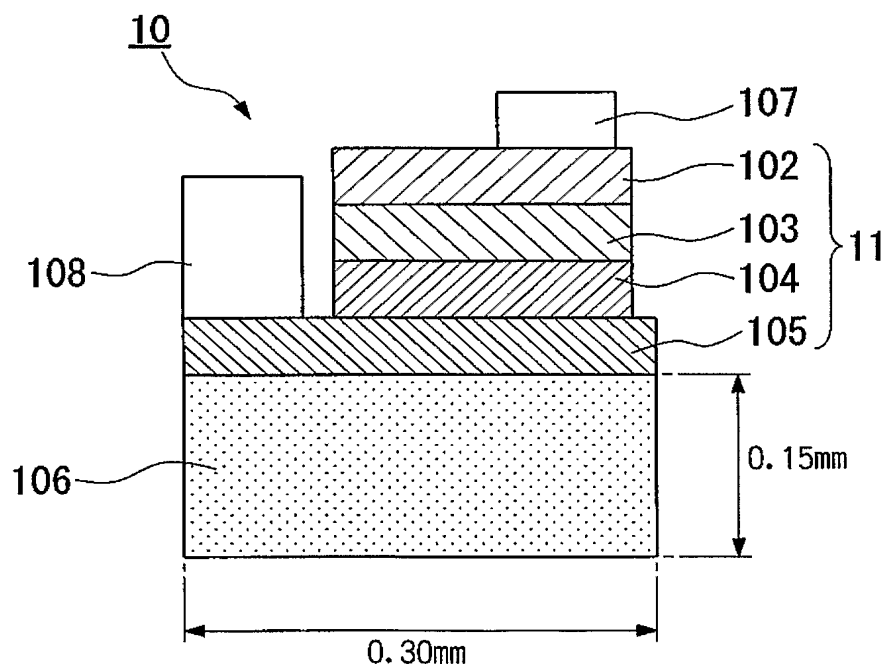
- 10、20 LED チップ
- 11、21 積層構造体
- 12 発光素子
- 22 LED ランプ
- 100 GaAs 基板
- 101 p 形緩衝層
- 102 p 形下部クラッド層
- 103 n 形発光層
- 104 n 形上部クラッド層

- 1 0 5、2 0 5 導電層
- 1 0 6 基材
- 1 0 7 n形オーミック電極
- 1 0 8 p形オーミック電極
- 1 0 9 支持体
- 1 0 9 a、1 0 9 b 導線
- 1 1 0 金属バンプ
- 1 1 1 封止用樹脂
- 1 1 2 銀被膜

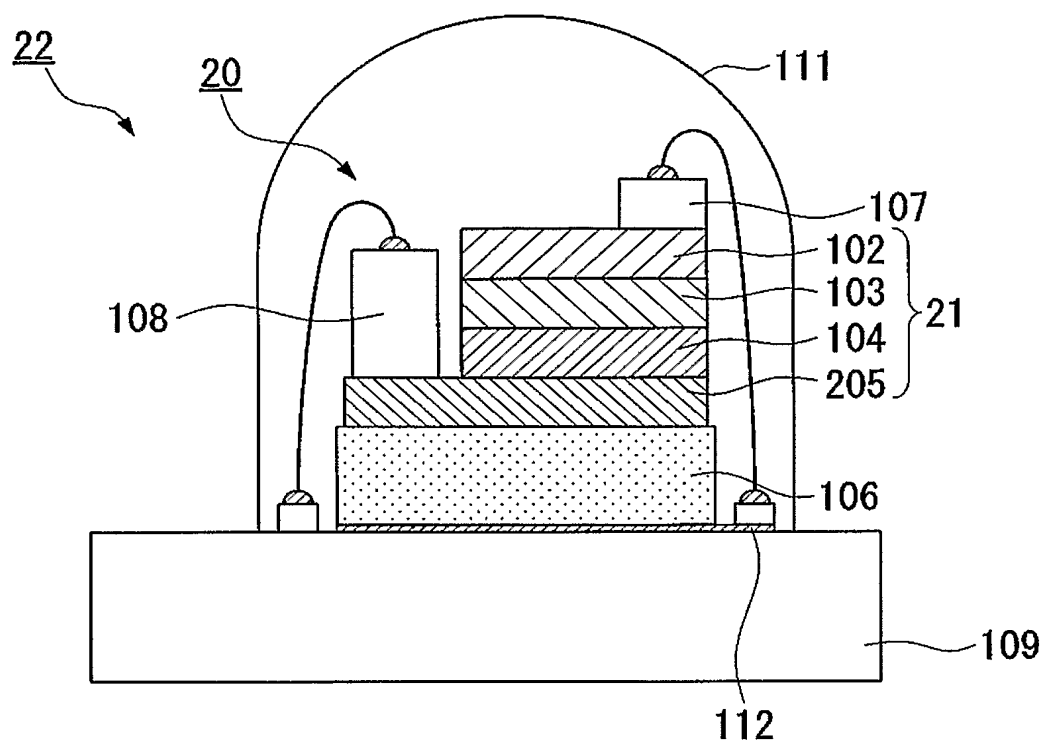
【書類名】 図面
【図 1】



【図 2】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低抵抗で素子駆動電流を通流し易く、かつ外部への光の取り出し効率に優れた p n 接合型の化合物半導体発光素子と、その製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、n 形または p 形の燐化アルミニウム・ガリウム・インジウムからなる発光層 103 を備えた積層構造体 11 と、積層構造体 11 を支持するための透光性の基材 106 とが接合されてなる p n 接合型化合物半導体発光素子 10 において、積層構造体 11 には n 形または p 形の導電層 105 が備えられ、導電層 105 と基材 106 とが接合されており、導電層 105 が、硼素を含む III-V 族化合物半導体から構成されているものとする。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-095145
受付番号	50400517880
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 16 年 3 月 30 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002004

【住所又は居所】

東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号

【氏名又は名称】

昭和電工株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100064908

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】

志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】

100108578

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】

高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】

100089037

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】

渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100101465

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】

青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】

100094400

【住所又は居所】

東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】

鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

特願 2 0 0 4 - 0 9 5 1 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社